

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-203553

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 51/00
H01M 2/34
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-403455

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000

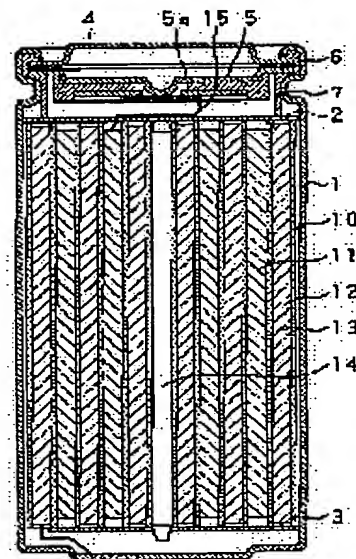
(72)Inventor : TANAKA TAKEHIKO
HOSOYA YOSUKE
YAMAMOTO YOSHIKATSU

(54) POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make high capacity and control of battery temperature rising at the time of over-charge compatible.

SOLUTION: A compound expressed by a general formula $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (however, A is at least one sort of elements chosen from Al, Cr, Mn, and Fe. Moreover, B is at least one sort of elements chosen from Mg and Ca. Moreover, it is $0.9 \leq x < 1$, is $0.001 \leq y \leq 0.05$, is $0.001 \leq z \leq 0.05$, and is $0.5 \leq m \leq 1$) is contained.



1: 正電極	5a: ディスカー	12: 気孔
2: 負電極	5b: 集電体	13: パッケージ
3: セパレータ	10: ガスケット	14: エンターピン
4: 正電極	11: 集電体	15: 正極リード
5: 負電極	16: 負極	

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-203553

(P2002-203553A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 2 2
H 0 1 M 2/34		H 0 1 M 2/34	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-403455(P2000-403455)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 田中 健彦

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

(72) 発明者 細谷 洋介

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

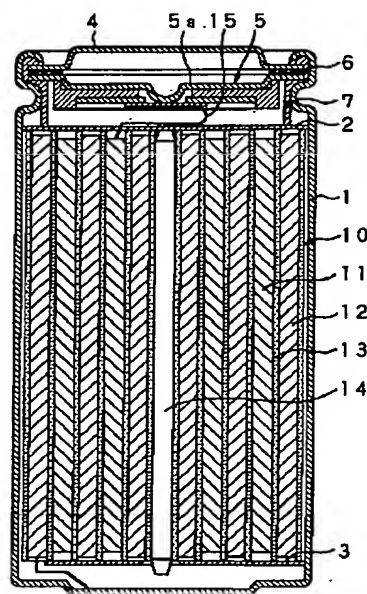
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量と、過充電時の電池温度上昇の抑制とを両立する。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ (ただし、AはAl、Cr、V、Mn、Feから選択される少なくとも1種の元素である。また、Bは、Mg、Caから選択される少なくとも1種の元素である。また、 $0.9 \leq x < 1$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ であり、 $0.5 \leq m \leq 1$ である。) で表される化合物を含有する。



1: 電池缶 5a: ディスク板 12: 負極
2: 終極板 6: 熱伝導性素子 13: セパレータ
3: 終極板 7: ガスカット 14: センターピン
4: 電池缶 10: 巻回電極体 15: 正極リード
5: 電流切断手段 11: 正極

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $L_i m C o_x A_y B_z O_2$ （ただし、AはAl、Cr、V、Mn、Feから選択される少なくとも1種の元素である。また、Bは、Mg、Caから選択される少なくとも1種の元素である。また、 $0.9 \leq x < 1$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ であり、 $0.5 \leq m \leq 1$ である。）で表される化合物を含有することを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 正極活物質を有する正極と、負極と、電解質とを有し、

上記正極活物質は、一般式 $L_i m C o_x A_y B_z O_2$ （ただし、AはAl、Cr、V、Mn、Feから選択される少なくとも1種の元素である。また、Bは、Mg、Caから選択される少なくとも1種の元素である。また、 $0.9 \leq x < 1$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ であり、 $0.5 \leq m \leq 1$ である。）で表される化合物を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 上記負極は、負極材料としてリチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料のうち少なくとも1種類以上を含有することを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 上記リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料は、炭素質材料であることを特徴とする請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 上記リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料は、リチウムと合金可能な材料であることを特徴とする請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 上記負極及び上記正極は、渦巻型電極体とされていることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段を備えることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムを可逆的にドーブ及び脱ドーブ可能な正極活物質、及びこの正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、各種電子機器の小型化、コードレス化に伴い、その駆動用電源としての二次電池に対しても、高容量化・軽量化の要求が強くなりつつある。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。これらの二次電池の中でも特に、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブを利用した非水電解液二次電池であるリチウム二次電池は、高容量化が図れることから、種々の提案がなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したような非水電解液二次電池が密閉型構造である場合、何らかの原因で充電時に所定以上の電気量の電流が流れて過充電状態になると、電池電圧が高くなり、電解液等が分解することによりガスが発生し、電池内圧が上昇する。そして、この過充電状態が続くと、電解質や活物質の急速な分解という異常反応が起こり、電池が発熱して電池温度が急速に上昇してしまう。

【0004】このような電池温度の上昇を抑制するための対策として、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段を備えた防爆型密閉電池が提案されている。このような防爆型密閉電池では、例えば過充電状態が進んで電池内部の化学変化によりガスが発生し、電池内圧が所定の閾値以上に上昇した場合、この内圧の上昇により電流遮断手段が作動し、充電電流を遮断することによって、電池温度の急速な上昇を抑制する。

【0005】ところで、電流遮断手段の作動には、上述したように、閾値以上の電池内圧が必要である。しかしながら、上述したような非水電解液二次電池では、電池内圧が上昇して閾値に達する前に、電解質や活物質の分解が進行して急速な温度上昇を伴う発熱を起こしてしまい、電流遮断手段が有効に作動しないことがある。

【0006】そこで、この電流遮断手段を確実に作動させるために、特開平4-328278号公報に示されるように、正極活物質である $LiCoO_2$ 等のリチウム複合酸化物に炭酸リチウムを0.5重量%～15重量%含有させる方法が、実用化されている。この方法においては、炭酸リチウムが電気化学的に分解することにより発生する炭酸ガスが、過充電中での異常反応を抑制する。また、電解液が分解して発生するガスのみならず、炭酸リチウムから発生した炭酸ガスも電池内部に充満するため、電流遮断手段を早い段階で確実に作動させることが可能であり、電池温度の上昇を確実に抑制するという利点がある。

【0007】しかしながら、電池温度上昇の確実な抑制効果を得るために正極中に含有される炭酸リチウムは、容量を低下させるという欠点がある。

【0008】そこで本発明は、上述した従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高容量と、過充電時の電池温度上昇の抑制とを両立することが可能な、正極活物質及び非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、リチウムコバルト複合酸化物において、特定の元素を最適で組み合わせることで固溶したものを正極活物質として用いることで、当該正極活物質は、過充電状態においても安定な結晶構造を維持するため、容量を維持しつつ電池温度の上昇を抑制可能であるとの知見を得るに至った。

【0010】本発明に係る正極活物質はこのような知見に基づいて完成されたものであって、一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （ただし、AはAl、Cr、V、Mn、Feから選択される少なくとも1種の元素である。また、Bは、Mg、Caから選択される少なくとも1種の元素である。また、 $0.9 \leq x < 1$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ であり、 $0.5 \leq m \leq 1$ である。）で表される化合物を含有することを特徴とする。

【0011】以上のような正極活物質は、リチウムコバルト複合酸化物において特定の元素を最適で組み合わせる化合物を含有している。この一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ で表される化合物は、特定の元素が最適で組み合わせて固溶されているため、非水電解質二次電池が過充電状態とされた場合であっても安定な構造を維持する。また、一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ で表される化合物は、高容量及び良好なサイクル特性を示す。

【0012】また、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極活物質を有する正極と、負極と、電解質とを有し、上記正極活物質は、一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （ただし、AはAl、Cr、V、Mn、Feから選択される少なくとも1種の元素である。また、Bは、Mg、Caから選択される少なくとも1種の元素である。また、 $0.9 \leq x < 1$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ であり、 $0.5 \leq m \leq 1$ である。）で表される化合物を含有することを特徴とする。

【0013】以上のような非水電解質二次電池は、正極活物質が一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ で表される化合物を含有しているため、過充電状態においても、当該正極活物質の構造安定性が維持され、電池温度の上昇が抑制される。また、正極活物質が含有する一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ で表される化合物は、特定の元素を最適で組み合わせて固溶されているため、非水電解質二次電池は高容量及び良好なサイクル特性を実現する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した非水電解質二次電池について、図面を参照して説明する。

【0015】図1に本発明の一実施の形態に係る非水電解質二次電池の断面構成を示す。この非水電解質二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶1の内部に、帯状の正極11と負極12とがセパレータ13を介して巻回された巻回電極体10を有している。電池缶1は、例えば、ニッケルのメッキがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され、他端部が開放されている。電池缶1の内部には、巻回電極体10を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板2、3がそれぞれ配置されている。

【0016】電池缶1の開放端部には、電池蓋4と、こ

の電池蓋4の内側に設けられた電流遮断手段5及び熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient ; PTC素子)6とが、ガスケット7を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶1の内部は密閉されている。電池蓋4は、例えば、電池缶1と同様の材料により構成されている。電流遮断手段5は、熱感抵抗素子6を介して電池蓋4と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板5aが反転して電池蓋4と巻回電極体10との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子6は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット7は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0017】巻回電極体10は、例えばセンターピン14を中心にして巻回されている。巻回電極体10の正極11には、アルミニウム(Al)などよりなる正極リード15が接続されており、負極12には、ニッケルなどよりなる負極リード16が接続されている。正極リード15は、電流遮断手段5に溶接されることにより電池蓋4と電氣的に接続されており、負極リード16は、電池缶1に溶接され電氣的に接続されている。

【0018】負極12は、例えば、正極11と同様に、負極集電体層の両面あるいは片面に負極合剤層がそれぞれ設けられた構造を有している。負極集電体層は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層は、例えば、リチウム金属、またはリチウム金属電位を基準として例えば2V以下の電位でリチウムを吸蔵及び脱離することが可能な、すなわちドーブ・脱ドーブ可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じてさらに、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。

【0019】リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金化合物が挙げられる。ここでいうリチウム合金化合物とは、例えば化学式 $\text{D}_s\text{E}_t\text{Li}_u$ で表されるものである。この化学式において、Dはリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素及び半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、Eはリチウム及びD以外の金属元素及び半導体元素のうち少なくとも1種を表す。また、s、t及びuの値は、それぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ である。

【0020】ここで、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半導体元素としては、4B族の金属元素あるいは半導体元素が好ましく、特に好ましくは、ケイ素あるいはスズであり、最も好ましくはケイ素である。リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体としては、Mg、B、Al、G

a、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Yの各金属とそれらの合金化合物、例えばLi-Al、Li-Al-M（式中、Mは2A、3B、4B遷移金属元素のうち1つ以上からなる。）AlSb、CuMgSb等を挙げることができる。さらに、本発明では、半導体元素であるB、Si、As等の元素も金属元素に含めることとする。また、これらの合金あるいは化合物も好ましく、例えばMxSi（式中、MはSiを除く1つ以上の金属元素であり、xは、 $0 < x$ である。）やMxSn（式中、MはSnを除く1つ以上の金属元素であり、xは、 $0 < x$ である。）が挙げられる。具体的には、SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Mg₂Sn、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、CaSi₂、CrSi₂、Cu₅Si、FeSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TaSi₂、VSi₂、WSi₂あるいはZnSi₂などが挙げられる。

【0021】さらに、負極材料としては、上記に示した、リチウムと合金化又は化合物化し得る元素、又は化合物も用いることができる。すなわち、本材料中には、1種類以上の4B族元素が含まれていても良く、リチウムを含む4B族以外の金属元素が含まれていても良い。このような材料としては、SiC、Si₃N₄、Si₂N₂O、Ge₂N₂O、SiO_x（式中、xは $0 < x \leq 2$ である。）、SnO_x（式中、xは $0 < x \leq 2$ である。）、LiSiO、LiSnO等を例示することができる。

【0022】リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極材料としては、また、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料なども挙げられる。炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデンあるいは酸化ズなどが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0023】正極11は、例えば正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。正極集電体としては、例えば、アルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0024】上述の正極合剤の結着剤としては、従来公知の結着剤等を用いることが可能である。また、正極合剤には、従来公知の導電剤や、従来公知の添加剤等を用いることも可能である。

【0025】本発明を適用した非水電解質二次電池で

は、正極11に用いられる正極活物質が、一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （ただし、AはAl、Cr、V、Mn、Feから選択される少なくとも1種の元素である。また、Bは、Mg、Caから選択される少なくとも1種の元素である。また、 $0.9 \leq x < 1$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ であり、 $0.5 \leq m \leq 1$ である。）で表される化合物（以下、単に $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ と称することがある。）を含有することを特徴とする。なお、正極活物質の詳細については後述する。

【0026】セパレータ13は、負極12と正極11との間に配され、負極12と正極11との物理的接触による短絡を防止する。このセパレータ13としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等の微孔性ポリオレフィンフィルム等が用いられる。

【0027】電解質としては、有機溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有させた固体電解質、有機高分子に有機溶媒と電解質塩とを含浸させたゲル状電解質等、いずれも使用することが可能である。

【0028】電解質塩としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiCl、LiBr等を用いることができる。

【0029】非水電解液としては、有機溶媒と電解質塩とを適宜組み合わせることで調製したものを用いることができる。また、有機溶媒及び電解質塩としては、この種の電池に用いられる従来公知の有機溶媒をいずれも使用可能である。

【0030】具体的な有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が挙げられる。

【0031】固体電解質としては、無機固体電解質、高分子固体電解質等、リチウムイオン導電性を有する材料であればいずれも使用可能である。具体的な無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物とからなる。具体的な高分子化合物としては、ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系等を単独、あるいは分子中に共重合又は混合して用いることができる。

【0032】ゲル状電解質に用いられる有機高分子としては、有機溶媒を吸収してゲル化するものであれば、種

々の高分子を用いることができる。具体的な有機高分子としては、ポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキシaid）や同架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（アクリロニトリル）等を使用することができる。特に、酸化還元安定性の観点では、フッ素系高分子を使用することが好ましい。なお、これらの有機高分子は、電解質塩を含有されることにより、イオン導電性が付与される。

【0033】ところで、非水電解質二次電池の正極活物質としては、従来から、一般式 $LiCoO_2$ で表される化合物（以下、リチウムコバルト複合酸化物と称する。）が広く実用化されている。このリチウムコバルト複合酸化物は、空間群 $R-3m$ で表される六方晶系に属しており、コバルトからなる層、酸素からなる層及びリチウムからなる層が秩序的に積層して構成される結晶構造を有している。このリチウムコバルト複合酸化物の結晶構造は、充電が進行すると、リチウム層からリチウムが脱離して不安定化し、層状構造の一部が崩壊する。特に、高温環境下では、構成原子の熱振動が激しくなるため、上述の崩壊過程が促進されてしまう。

【0034】そこで、上記リチウムコバルト複合酸化物において、コバルトの一部を、酸素との結合エネルギーの大きい元素である、アルミニウムやクロム等で置換することが考えられる。これにより、リチウムが脱離した後の充電状態の構造が強固になり、結晶構造の安定性を向上させることができる。

【0035】しかしながら、リチウムコバルト複合酸化物のコバルトの一部を、アルミニウムやクロム等で置換すると、結晶系内に性状の異なる原子を存在させることになるため、結晶内でのリチウムイオンの拡散が阻害されてしまい、容量及び充放電効率が低下するという不都合が生じる。

【0036】また、（例えばSolid State Ionics 93(1997)227）に記載されているように、上記リチウムコバルト複合酸化物において、リチウムやコバルトを価数の異なるマグネシウムやカルシウムで置換すると、電子伝導性が向上することが知られている。

【0037】しかしながら、マグネシウムやカルシウムによる置換量が大きくなると、容量の減少を引き起こすだけでなく、結晶構造の崩壊を促進してしまう。

【0038】このように、アルミニウムやクロム等の群、マグネシウム及びカルシウムからなる群を、それぞれ単独でリチウムコバルト複合酸化物中に固溶させたとしても、上述したような何らかの弊害が生じてしまう。

【0039】そこで本発明では、正極活物質として、リチウムコバルト複合酸化物において、Al、Cr、V、Mn、Feからなる群と、Mg、Caからなる群とからそれぞれ1種以上の元素を組み合わせて固溶させるとともに、これらの量を最適化した化合物を用いる。これを

正極活物質として用いることにより、非水電解質二次電池は、過充電状態とされても炭酸リチウムの添加に匹敵する温度上昇の抑制効果を示すとともに、それぞれの群の元素を単独で固溶させた場合の弊害を解消し、優れた電池特性を実現するものとなる。

【0040】すなわち、本発明では、正極活物質が、一般式 $Li_mCo_xAyB_zO_2$ （ただし、AはAl、Cr、V、Mn、Feから選択される少なくとも1種の元素である。また、Bは、Mg、Caから選択される少なくとも1種の元素である。また、 $0.9 \leq x < 1$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ であり、 $0.5 \leq m \leq 1$ である。）で表される化合物を含有している。

【0041】この $Li_mCo_xAyB_zO_2$ は、非水電解質二次電池が過充電状態とされた場合であっても、安定な結晶構造を維持可能であるため、従来の正極活物質のように急速に分解して発熱するようなことが抑制されている。このため、電流遮断手段5を早期に確実に作動させるための炭酸リチウムの添加量を低減したとしても、炭酸リチウム添加時と同等又はそれ以上の電池温度の上昇抑制効果が得られる。したがって、正極活物質として $Li_mCo_xAyB_zO_2$ を用いることで、炭酸リチウムの添加分に相当する高容量化を実現するとともに、過充電時の電池温度の上昇を抑制することができる。また、 $Li_mCo_xAyB_zO_2$ は、特定の元素が特定の組み合わせで固溶されるとともに、これらの量が最適化されているため、高容量及び良好なサイクル特性を示す。

【0042】ここで、 x が0.9未満である場合、充放電反応に寄与するコバルトが減少するために、容量の低下を引き起こしてしまう。また、 y が0.001未満である場合、過充電状態において安定な構造を維持できず、電池温度上昇抑制効果が不十分となる。また、 y が0.05を上回る場合、結晶内におけるリチウムイオンの拡散が阻害され、容量及び充放電効率が低下してしまう。また、 z が0.001未満である場合も、過充電状態において安定な結晶構造を維持できず、電池温度上昇抑制効果が不十分となる。また、 z が0.05を上回る場合も、結晶内におけるリチウムイオンの拡散が阻害され、容量及び充放電効率が低下してしまう。

【0043】なお、 $Li_mCo_xAyB_zO_2$ は、リチウム化合物と、コバルト化合物と、アルミニウム、クロム、バナジウム、マンガン及び鉄から選ばれる元素の化合物と、マグネシウム又はカルシウムの化合物とを混合し、この混合物を焼成することにより得られる。

【0044】具体的なコバルト化合物としては、炭酸コバルト、硝酸コバルト等の無機塩、酸化コバルト等の酸化物、水酸化物等をいずれも使用することが可能である。

【0045】リチウム化合物や、アルミニウム、クロ

ム、バナジウム、マンガン及び鉄から選ばれる元素の化合物等についても、無機塩、酸化物、水酸化物等を用いることができる。

【0046】マグネシウム又はカルシウムの化合物についても、無機塩、酸化物、水酸化物等を用いることができる。ただし、リチウムコバルト複合酸化物の結晶中に、マグネシウム原子又はカルシウム原子を良好に分散・固溶させるためには、分解温度の低い無機塩を用いることが好ましく、特に、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩を用いることが好ましい。

【0047】また、この非水電解質二次電池は、正極活物質が $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ を含有するとともに、図1に示すような電流遮断手段5を備えることが好ましい。電流遮断手段5を備えることにより、非水電解質二次電池は、正極活物質そのものの発熱を抑えることで実現した電池温度上昇の抑制効果を、さらに確実に得ることが可能となる。なお、電流遮断手段5としては、通常この種の電池に設けられている、電池の内圧に応じて電流を遮断することが可能な電流遮断手段をいずれも採用可能である。

【0048】以上の説明のように、正極活物質は、 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ を含有するため、非水電解質二次電池が過充状態にされた場合であっても、電池温度の上昇を抑制できる。したがって、 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ を含有する正極活物質を用いることで、非水電解質二次電池は、高容量を確保しつつ、過充状態における電池温度の上昇を抑制することができる。

【0049】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的な実験結果に基づいて説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

【0050】〈実験1〉まず、 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{Mg}_z\text{O}_2$ における y 及び z の数値範囲について検討した。

【0051】サンプル1

まず、以下のようにして正極活物質を作製した。

【0052】市販の炭酸リチウム、酸化コバルト、水酸化アルミニウム及び炭酸マグネシウムを、 Li 、 Co 、 Al 及び Mg のモル比がそれぞれ $1.02:0.98:0.01:0.01$ となるように混合し、アルミナ製のるつぼを用いて乾燥空気気流中で焼成した。得られた粉末を原子吸光分析法により定量分析したところ、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の組成であることが確認された。また、この粉末に対してX線回折測定を行ったところ、この粉末のパターンは、International Centre for Diffraction Data (以下、ICDDと称する。)の36-1004にある LiCoO_2 のパターンに類似しており、 LiCoO_2 と同様の層状構造を形成していることが確認された。

【0053】なお、以上の粉末中に含まれる炭酸リチウム量を測定したところ、炭酸リチウムは含有されてい

いなかった。炭酸リチウム量は、試料を硫酸で分解し、生成した CO_2 を塩化バリウム及び水酸化ナトリウムの溶液中に導入して吸収させた後、塩酸標準溶液で滴定することにより、 CO_2 を定量し、この CO_2 量から換算して求めた。

【0054】次に、正極活物質として以上のようにして作製した粉末を86重量%、導電剤としてグラファイト10重量%及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン4重量%を混合し、この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、正極合剤スラリーとした。この正極合剤スラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ローラープレス機で圧縮することにより、帯状の正極を得た。なお、この正極の充填密度を測定したところ、 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0055】次に、粉末状の人造黒鉛90重量%に、ポリフッ化ビニリデン10重量%を混合し、この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、負極合剤スラリーとした。この負極合剤スラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ローラープレス機で圧縮することにより、帯状の負極を得た。

【0056】得られた帯状の正極及び帯状の負極を、多孔性ポリオレフィンフィルムを介して積層するとともに多数回巻回し、渦巻型の電極体を作製した。この電極体を、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶に収容し、当該電極体を上下から挟み込むように絶縁板を配置した。

【0057】次に、アルミニウム製の正極リードを正極集電体から導出して、電池蓋と電気的な導通が確保された電流遮断手段の突起部に溶接した。また、ニッケル製の負極リードを、負極集電体から導出して、電池缶の底部に溶接した。

【0058】次に、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積混合比が11:1である混合溶媒に、 LiPF_6 を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度となるように溶解し、非水電解液を調製した。

【0059】最後に、電極体が組み込まれた電池缶内に非水電解液を注入し、絶縁封ロガasketを介して電池缶をかしめることにより、安全弁、PTC素子及び電池蓋を固定した。これにより、外径18mm、高さ65mmの円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0060】サンプル2

水酸化アルミニウムの混合比率を変えることにより y を0.03としたこと、すなわち $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を作製したこと以外はサンプル1と同様にして正極活物質を作製し、これを用いて非水電解液二次電池を作製した。なお、正極活物質に含まれる炭酸リチウム量を測定したところ、炭酸リチウムは含有されていないことがわかった。

【0061】サンプル3

炭酸マグネシウムの混合比率を変えることにより、 z を

0.03としたこと、すなわち $\text{LiCoO}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ を作製したこと以外はサンプル1と同様にして正極活物質を作製し、これを用いて非水電解液二次電池を作製した。なお、正極活物質中に含まれる炭酸リチウム量を測定したところ、炭酸リチウムは含有されていないことがわかった。

【0062】サンプル4

水酸化アルミニウム及び炭酸マグネシウムの混合比率を変えることにより、 y を0.001とし、 z を0.001としたこと、すなわち $\text{LiCoO}_{0.98}\text{Al}_{0.001}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ を作製したこと以外はサンプル1と同様にして正極活物質を作製し、これを用いて非水電解液二次電池を作製した。なお、正極活物質中に含まれる炭酸リチウム量を測定したところ、炭酸リチウムは含有されていないことがわかった。

【0063】サンプル5

水酸化アルミニウム及び炭酸マグネシウムの混合比率を変えることにより、 y を0.05とし、 z を0.05としたこと、すなわち $\text{LiCoO}_{0.98}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を作製したこと以外はサンプル1と同様にして正極活物質を作製し、これを用いて非水電解液二次電池を作製した。なお、正極活物質中に含まれる炭酸リチウム量を測定したところ、炭酸リチウムは含有されていないことがわかった。

【0064】サンプル6

水酸化アルミニウム及び炭酸マグネシウムを使用せず、 $y=z=0$ とし、 LiCoO_2 を作製した。この LiCoO_2 に、含有量が2.5重量%となるように炭酸リチウムを添加し、これを正極活物質として用いて非水電解液二次電池を作製した。

【0065】サンプル7

水酸化アルミニウム及び炭酸マグネシウムを使用せず、 $y=z=0$ とし、 LiCoO_2 を作製した。この LiCoO_2 に、含有量が5.0重量%となるように炭酸リチウムを添加し、これを正極活物質として用いて非水電解液二次電池を作製した。

【0066】サンプル8

水酸化アルミニウム及び炭酸マグネシウムの混合比率を

変えることにより、 y を0.0005とし、 z を0.0005としたこと、すなわち $\text{LiCoO}_{0.98}\text{Al}_{0.0005}\text{Mg}_{0.0005}\text{O}_2$ を作製したこと以外はサンプル1と同様にして正極活物質を作製し、これを用いて非水電解液二次電池を作製した。なお、正極活物質中に含まれる炭酸リチウム量を測定したところ、炭酸リチウムは含有されていないことがわかった。

【0067】サンプル9

水酸化アルミニウム及び炭酸マグネシウムの混合比率を変えることにより、 y を0.07とし、 z を0.07としたこと、すなわち $\text{LiCoO}_{0.98}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ を作製したこと以外はサンプル1と同様にして正極活物質を作製し、これを用いて非水電解液二次電池を作製した。なお、正極活物質中に含まれる炭酸リチウム量を測定したところ、炭酸リチウムは含有されていないことがわかった。

【0068】以上のように作製されたサンプル1～サンプル9について、初期容量及び過充電時における電池表面の最高到達温度を測定した。

【0069】1. 初期容量

それぞれの非水電解液二次電池について、環境温度23℃、充電電圧4.2V、充電電流1000mA、充電時間2.5時間の条件で充電を行った後、放電電流360mA、終止電圧2.75Vで放電を行い、このときの初期容量を求めた。

【0070】2. 過充電状態における電池表面の最高到達温度

上述した初期容量を測定した後の非水電解液二次電池について、充電電圧4.2V、充電電流1000mA、充電時間2.5時間の条件で充電を行った後、さらに、充電電流3000mAで過充電を行い、電池表面における最高到達温度を測定した。

【0071】以上のように測定したサンプル1～サンプル9の初期容量及び過充電状態における電池表面の最高到達温度の結果について、下記の表1に示す。

【0072】

【表1】

	Al y	Mg z	炭酸リチウム (重量%)	初期容量 (mAh)	過充電時の電池表面 最高到達温度(℃)
サンプル1	0.01	0.01	0	1803	68
サンプル2	0.03	0.01	0	1880	65
サンプル3	0.01	0.03	0	1807	69
サンプル4	0.001	0.001	0	1811	70
サンプル5	0.05	0.05	0	1795	82
サンプル6	0	0	2.5	1773	86
サンプル7	0	0	5	1746	76
サンプル8	0.0005	0.0005	0	1815	95
サンプル9	0.07	0.07	0	1662	55

【0073】表1の結果から、正極活物質として、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ である $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mg}_z\text{O}_2$ を用いたサンプル1～サンプル5は、正極活物質として LiCoO_2 を

用い、且つ正極中に炭酸リチウムを含有するサンプル6及びサンプル7に比べて、高い初期容量を示すと同時に、過充電状態における電池の温度上昇を抑えられたことがわかった。

【0074】また、正極活物質として $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mg}_z\text{O}_2$ を含有するものの、 y が0.0005であり、 z が0.0005であるサンプル8は、サンプル1～サンプル5に比べて、電池温度の上昇が著しいことがわかった。この電池温度上昇の原因は、正極活物質が、過充電時において安定な構造を維持できなかったためと考えられる。

【0075】逆に、正極活物質として $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mg}_z\text{O}_2$ を含有するものの、 y が0.07であり、 z が0.07であるサンプル9は、サンプル1～サンプル5に比べて、低い初期容量を示した。この初期容量の低下の原因は、結晶内のリチウムイオンの拡散が阻害され、電流効率が低下したためと考えられる。

【0076】したがって、以上の実験1の結果から、正極活物質として、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ である $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mg}_z\text{O}_2$ を含有することによって、従来の正極活物質を用いて正極中に炭酸リチウムを含有した場合と同等又はそれ以上に、過充電状態における電池温度の上昇を抑制可能であることが明らかとなった。また、炭酸リチウム添加分に相当する高容量化が可能であることが明らかとなった。

【0077】〈実験2〉つぎに、 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ を構成する他の元素について検討した。

【0078】サンプル10

炭酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウムを用いたこと以外はサンプル1と同様にして、 $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.98\text{Al}_0.01\text{Ca}_0.01\text{O}_2$ の粉末を作製した。これを正極活物質として用いて非水電解液二次電池を作製した。

	y	z	炭酸リチウム (重量%)	初期容量 (mAh)	過充電時の電池表面 最高到達温度(°C)
サンプル6	0	0	2.5	1773	68
サンプル7	0	0	5	1748	75
サンプル10	Al:0.01	Ca:0.01	0	1802	68
サンプル11	Cr:0.01	Mg:0.01	0	1809	66
サンプル12	V:0.01	Mg:0.01	0	1801	69
サンプル13	Mn:0.01	Mg:0.01	0	1800	64
サンプル14	Fe:0.01	Mg:0.01	0	1805	66

【0085】表2の結果から、 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ において、Mgの代わりにCaを用いたサンプル10は、Mgを用いた場合と同様に、高い初期容量を示すと同時に、過充電状態における電池の温度上昇を抑制可能であることがわかった。

【0086】また、 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ において、元素AとしてCr、V、Mn又はFeを用いたサンプル11～サンプル14は、元素AとしてAlを用いた場合と同様に、いずれも高い初期容量を示すと同時に、過充電状態における電池の温度上昇を抑制できた。

【0087】以上の実験2の結果から、 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ において、AがCr、V、Mn又はFeである場合、並びにBがCaである場合であっても、高い初期容量を示すと同時に、過充電状態における電池表面の

【0079】サンプル11

水酸化アルミニウムの代わりに酸化クロムを用いたこと以外はサンプル1と同様にして、 $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.98\text{Cr}_0.01\text{Mg}_0.01\text{O}_2$ の粉末を作製した。これを正極活物質として用いて非水電解液二次電池を作製した。

【0080】サンプル12

水酸化アルミニウムの代わりに酸化バナジウムを用いたこと以外はサンプル1と同様にして、 $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.98\text{V}_0.01\text{Mg}_0.01\text{O}_2$ の粉末を作製した。これを正極活物質として用いて非水電解液二次電池を作製した。

【0081】サンプル13

水酸化アルミニウムの代わりに酸化マンガンを用いたこと以外はサンプル1と同様にして、 $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.98\text{Mn}_0.01\text{Mg}_0.01\text{O}_2$ の粉末を作製した。これを正極活物質として用いて非水電解液二次電池を作製した。

【0082】サンプル14

水酸化アルミニウムの代わりに酸化鉄を用いたこと以外はサンプル1と同様にして、 $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.98\text{Fe}_0.01\text{Mg}_0.01\text{O}_2$ の粉末を作製した。これを正極活物質として用いて非水電解液二次電池を作製した。

【0083】以上のように作製されたサンプル10～サンプル14について、上述した実験1と同様にして、初期容量及び過充電状態における電池表面の最高到達温度を測定した。サンプル10～サンプル14の結果を、実験1におけるサンプル6及びサンプル7の結果を併せて、下記の表2に示す。

【0084】

【表2】

	y	z	炭酸リチウム (重量%)	初期容量 (mAh)	過充電時の電池表面 最高到達温度(°C)
サンプル6	0	0	2.5	1773	68
サンプル7	0	0	5	1748	75
サンプル10	Al:0.01	Ca:0.01	0	1802	68
サンプル11	Cr:0.01	Mg:0.01	0	1809	66
サンプル12	V:0.01	Mg:0.01	0	1801	69
サンプル13	Mn:0.01	Mg:0.01	0	1800	64
サンプル14	Fe:0.01	Mg:0.01	0	1805	66

温度上昇を抑えられることがわかった。

【0088】以上、本発明を適用した実施例について説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、電池の構造や形状、寸法、材質等について本発明の要旨を逸脱しない範囲で任意に変更可能である。

【0089】

【発明の効果】以上の説明のように、本発明に係る正極活物質は、一般式 $\text{Li}_m\text{Co}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$ （ただし、AはAl、Cr、V、Mn、Feから選択される少なくとも1種の元素である。また、Bは、Mg、Caから選択される少なくとも1種の元素である。また、 $0.9 \leq x < 1$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ であり、 $0.001 \leq z \leq 0.05$ であり、 $0.5 \leq m \leq 1$ である。）で表される化合物を含有するため、過充電状態に

においても安定な構造を維持できる。したがって、本発明によれば、電池の活物質として用いられたときに、過充電状態とされても、当該電池の温度上昇を抑制することが可能な正極活物質を提供することが可能である。

【0090】また、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極活物質が一般式 $Li_mCo_xAyB_zO_2$ で表される化合物を含有しているため、過充電状態においても、当該正極活物質の構造安定性が維持され、電池温度の上昇が抑制される。また、正極活物質が含有する一般式 $Li_mCo_xAyB_zO_2$ で表される化合物は、特定の元素を最適量で組み合わせて置換されているため、非水電解質二次電池は高容量及び良好なサイクル特性を実現する。したがって、本発明によれば、高い容量を確保

しつつ、過充電状態においても電池の温度上昇を確実に抑えることが可能な非水電解質二次電池を提供することが可能である。

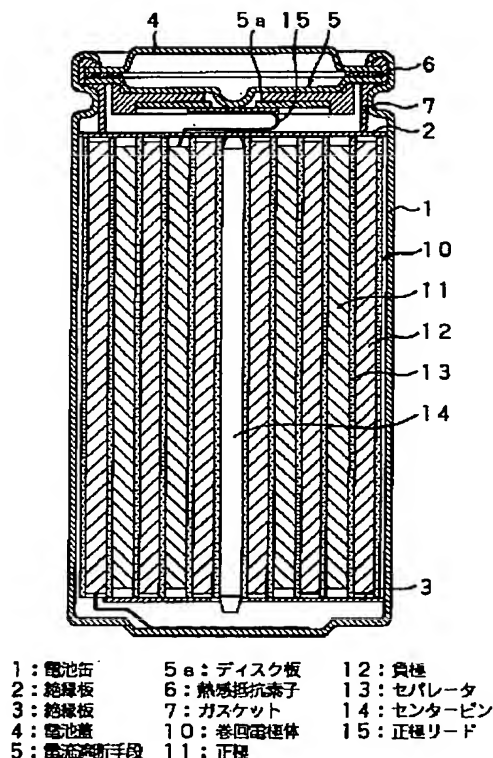
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解質二次電池の一構成例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

1 電池缶、2 絶縁板、3 絶縁板、4 電池蓋、5 電流遮断手段、6 熱感抵抗素子、7 ガasket、10 巻回電極体、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 センターピン、15 正極リード、16 負極リード

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01M 10/40

識別記号

FI

H01M 10/40

テマコード* (参考)

Z

(72) 発明者 山本 佳克

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

BEST AVAILABLE COPY

F ターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AC06 AD06 AE05
5H022 AA09 KK01
5H029 AJ12 AK03 AL01 AL06 BJ02
BJ14 BJ27 HJ02
5H050 AA15 CA07 CB01 CB07 CB08
CB09 HA02